

Rec'd PCT/PTO 02 SEP 2004

RECEIVED	25 MAR 2003
WIPO	PCT

PCT/KR 10/506429
RO/1 05.03.2003



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

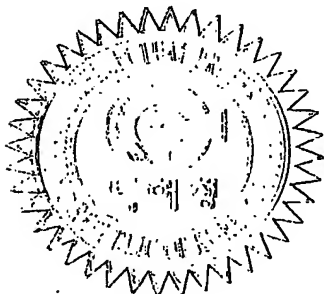
This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 10-2002-0011639
Application Number PATENT-2002-0011639

출원년월일 : 2002년 03월 05일
Date of Application MAR 05, 2002

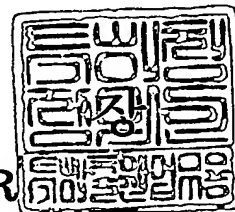
출원인 : 애큐랩주식회사
Applicant(s)

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2003 년 01 월 28 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	명세서 등 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.05.08
【제출인】	
【명칭】	애큐랩주식회사
【출원인코드】	1-1998-097828-7
【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
【성명】	손원
【대리인코드】	9-1998-000281-5
【포괄위임등록번호】	1999-066491-7
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2002-0011639
【출원일자】	2002.03.05
【심사청구일자】	2002.03.05
【발명의 명칭】	차아염소산염과 브로마이드이온 공급원으로 구성되어 있는미 생물 살균제의 제조방법 및 이를 이용한 미생물 제어방법
【제출원인】	
【접수번호】	1-1-02-0064525-08
【접수일자】	2002.03.05
【보정할 서류】	명세서등
【보정할 사항】	
【보정대상항목】	별지와 같음
【보정방법】	별지와 같음
【보정내용】	별지와 같음
【취지】	특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조의 규정 에의하여 위와 같 이 제출합니다. 대리인 손원 (인)

1020020011639

출력 일자: 2003/1/28

【수수료】

【보정료】	0 원
【추가심사청구료】	0 원
【기타 수수료】	0 원
【합계】	0 원

【보정대상항목】 식별번호 20

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 '722특허에 의하면, 브로마이드이온 공급원과 안정화제를 혼합한 후, pH 7이하, 온도 80°F이하에서 차아염소산나트륨 용액을 상기 혼합물에 첨가하여 생성된 반응물에 가성소다용액을 투여하여 pH를 13이상으로 조정하게 되어 있다. 그 생성된 미생물 살균제는 90%이상 산화브롬화합물이며 색상은 황갈색이며, '487특허에서 교시한 방법에 의하여 제조된 살균제(STABREX™:Nalco사에서 생산하는 살균제)와 비교실험에서 동등한 효과를 보이고 있다. 이는 제조방법은 상이하나 생성된 살균제는 동일한 안정화된 차아브롬산염이며, pH 7이하에서는 브로마이드이온과 안정화제가 같이 존재할 때 차아염소산나트륨을 첨가하면 브로마이드이온이 우선적으로 반응하는 것을 보여주고 있다. 결국 '722특허에 의하여 제조된 살균제는 '487특허에 의거하여 제조한 살균제와 동일하게 우수한 살균력을 가지고 있으나, 유효성분의 척도가 되는 총잔류할로젠이 급속하게 소모되므로 시간이 경과하면 살균활성이 급속하게 떨어지며 살균력을 계속유지하기 위하여서는 다량의 살균제가 계속투여 되어야 하는 문제점이 있는 것이다.

【보정대상항목】 식별번호 77

【보정방법】 정정

【보정내용】

본 발명에 의한 미생물 살균제는 아래와 같이 제조하였다. 31.5g의 물에 50% NaOH 13.2g을 투입하여 알카리 용액을 만들고, 상기 알카리 용액에 숄팜산 9.6g을

용해시킨다. 상기 숄팜산에 함유되어 있는 용액에 42.4g의 NaOCl 용액을 투입하여 안정화된 차아염소산을 만들고, 안정화된 차아염소산 용액에 3g의 45% NaBr 수용액을 첨가하여 미생물 살균제 (이하 미생물살균제 C로 칭한다)를 제조하였으며, 제조된 미생물 살균제 C의 pH는 13.5로 측정되었다.

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2002.03.05
【발명의 명칭】	차아염소산염과 브로마이드이온 공급원으로 구성되어 있는 미생물 살균제의 제조방법 및 이를 이용한 미생물 제어방 법
【발명의 영문명칭】	A method for preparing biocide comprising stabilized hypochlorous acid and bromide ion source and a method of controlling microbial fouling using the same
【출원인】	
【명칭】	애큐랩주식회사
【출원인코드】	1-1998-097828-7
【대리인】	
【성명】	손원
【대리인코드】	9-1998-000281-5
【포괄위임등록번호】	1999-066491-7
【발명자】	
【성명의 국문표기】	심상희
【성명의 영문표기】	SHIM, Sang Hea
【주소】	서울특별시 성북구 성북동 264-5 현대빌라 1-102
【국적】	US
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김청수
【성명의 영문표기】	KIM, Chung Soo
【주민등록번호】	520613-1093510
【우편번호】	427-010
【주소】	경기도 과천시 중앙동 27번지 주공연립 125동 303호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대 리인 원 (인)

【수수료】

【기본출원료】 20 면 29,000 원

【가산출원료】 31 면 31,000 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 23 항 845,000 원

【합계】 905,000 원

【감면사유】 소기업 (70%감면)

【감면후 수수료】 271,500 원

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통 2. 소기업임을 증명하는 서류_1통

【요약서】**【요약】**

알칼리금속 또는 알칼리 토금속 차아염소산염을 포함하는 염소계 산화제를 알칼리 용액 및 안정화제와 혼합하여 pH 11이상의 안정화된 알칼리금속 또는 알칼리 토금속 차아염소산염을 제조하고, 이를 브로마이드 이온 공급원과 혼합하여 미생물 살균제를 제조하는 방법이 제공된다.

이 방법에 의해 살균제의 초기 살균력을 높이면서도 살균지속성을 유지할수 있다.

본 발명의 미생물 살균제 제조방법에 의하여 제조된 살균제를 이용한 미생물 제어 방법이 또한 제공된다.

【색인어】

염소계 산화제, 알칼리금속 또는 알칼리토금속 차아염소산염, 안정화제, 브로마이드이온 공급원, 투입방법, 미생물살균제

【명세서】

【발명의 명칭】

차아염소산염과 브로마이드이온 공급원으로 구성되어 있는 미생물 살균제의 제조방법 및 이를 이용한 미생물 제어방법{A method for preparing biocide comprising stabilized hypochlorous acid and bromide ion source and a method of controlling microbial fouling using the same}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

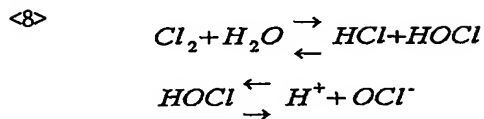
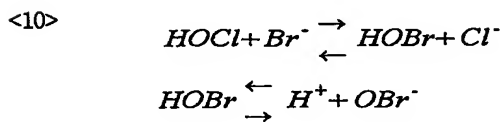
【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 수성시스템내에서의 미생물 오염을 제어하는 것에 관한 것이며, 보다 상세히는 알카리 금속 또는 알카리 토금속 차아염소산염을 포함하는 염소계 산화제와 안정화제를 반응시켜 생성된 안정화된 차아염소산염을 브로마이드이온 공급원과 혼합시키는 미생물살균제의 제조방법 및 이같이 제조된 살균제를 이용하여 수성시스템에서 미생물 오염을 제어하는 방법에 관한 것이다.

<2> 냉각탑, 공업용수시스템 및 제지공정등에 사용되고 있는 수성시스템에서는 박테리아, 진균 또는 조류 등과 같은 미생물이 증식하여 슬라임이 형성되며, 이 같은 미생물 증식 및 슬라임 형성은 제지공장에서 가동율 저하 및 제조된 종이의 색상변화와 같은 품질저하를 초래하며, 냉각시스템에서는 열교환 효율 저하 및 이로 인한 냉각능력 저하등과 같은 에너지 손실을 초래하며 장식용 분수대 등에서는 외관이 손상되며 빌딩 냉각탑

의 경우에는 세균오염으로 인한 레지오넬라균 전파등과 같은 위생적인 측면에서 여러가지 문제를 야기한다.

- <3> 일반적으로 상기와 같은 수성시스템 내에서의 미생물 오염 방지 방법으로는 크게 산화성 살균제(oxidizing biocide)를 사용하는 방법과 비산화성 살균제 (non-oxidizing biocide)를 사용하는 방법이 있다.
- <4> 산화성 살균제는 산화력을 가지고 있으며, 그 산화력을 이용하여 미생물의 세포를 구성하는 단백질을 산화시켜 살균하며 반면, 비산화성 살균제는 미생물의 신진대사를 억제함으로써 살균한다.
- <5> 비산화성 살균제의 예로서는 이소티아졸론, 메틸렌비스이소시아네이트, 그루타르알데히드, 4차암모늄(quaternary ammonium)등이 있으며, 이들 비산화성 살균제는 계속하여 사용하면 내성으로 인하여 살균효과는 떨어지나 산화성 살균제에 비하여 비교적 긴 살균활성 지속성을 갖고 있다.
- <6> 한편 산화성 살균제를 이용하는 방법으로는 염소화(chlorination)방법과 브롬화(bromination)방법의 2가지가 주로 사용되고 있으며, 이들 각각에 대한 반응 메카니즘은 다음과 같다.

<7> 염소화 방법<9> 브롬화 방법

<11> 상기 2가지 방법 중에서 일반적으로 가격이 저렴한 염소화 방법을 많이 사용하고 있다. 염소화 방법에서는 HOCl 또는 OCl⁻의 공급원으로서 알칼리금속 또는 알칼리토금속의 차아염소산염, 예를 들어 차아염소산나트륨(NaOCl)등이 빌딩이나 석유화학공장의 냉각탑, 제지공장의 표백공정, 수영장등 광범위한 분야에서 수성시스템내의 미생물 제거를 위하여 사용되고 있다. 그러나 이와 같은 차아염소산염은 휘발성이 높아 불안정하다는 단점이 있어 이를 개선하기 위한 여러가지 방안들이 도출된 바 있으며, 그 예로서는 Self등에 부여된 미국특허 3,328,294(이하 단지 "'294특허"라 한다)에서는 불안정한 차아염소산염을 동일한 몰비의 술폰산과 반응시켜 휘발성 낮은 안정화된 차아염소산염을 제조함을 제시하고 있으며, Rutkiewicz등에 부여된 미국특허 3,767,586(이하 단지 "'586특허"라 한다)에서는 완충용액으로 pH를 4.5에서 8.5범위로 조정하여 차아염소산과 술폰산을 반응시켜 차아염소산을 안정화시킴을 가르치고 있다.

<12> 그러나 이같은 염소계 살균제는 제조법도 단순하고 가격도 저렴하나, pH가 높은 경우 또는 아민이 존재할 경우에는 살균력이 떨어지며, 과량을 사용하면 수성시스템내에

있는 금속의 부식을 유발할 뿐만 아니라 대기 중에 염소를 다량으로 방출하는 등의 문제점을 가지고 있다.

<13> 한편, 브롬화방법은 pH가 높은 경우 또는 아민이 수성시스템에 존재할 경우에도 염소화 방법보다 그 살균성이 우수하나 브롬화 방법적용시 생성되는 차아브롬산 역시 차아염소산과 마찬가지로 통상적인 저장조건 하에서는 안정하지 못하다는 문제점이 있다. 따라서 저장안정성을 위하여 안정화된 차아브롬산을 제조하는 방법들이 제시된바 있으며, 예를들어 Na등에 부여되고 The Procter & Gamble Company사에 양도된 미국특허 6,037,318(이하 단지 '318특허'라한다)과 Dallmier등에 부여된 미국특허 5,683,654; 5,795,487; 5,942,126; 6,136,205등을 들 수 있다.

<14> Dallmier 등에 부여된 특허 중에서 가장 대표적인 미국특허 5,795,487(이하 단지 "'487특허"이라 한다)에 의하면, 알칼리금속 또는 알칼리토금속 차아염소산염 수용액을 수용성 브로마이드이온 공급원과 혼합하여 불안정한 알칼리금속 또는 알칼리토금속 차아브롬산염을 형성시킨 다음, 이같이 형성된 불안정한 알칼리금속 또는 알칼리 토금속 차아브롬산염 수용액에 알칼리금속 설펜메이트 안정화제를 첨가하여 그 불안정한 알칼리금속 또는 알칼리토금속 차아브롬산염을 안정화시키고 있다.

<15> 상기 '487특허에 제시된 방법으로 제조된 미생물 살균제는 우수한 살균력을 가지고 있으나, 차아염소산염과 브로마이드 이온공급원이 화학량론적으로 반응하기 때문에 산

화성 산화제가 갖는 일반적인 특성으로서 유효성분의 척도가 되는 잔류할로겐 농도가 초기에 급속히 감소되어 시간의 경과에 따라 살균활성이 급속하게 떨어지며 살균력을 계속 유지하기 위하여서는 값비싼 다량의 살균제가 계속적으로 투입 되어야 한다.

<16> 한편, 상기 '318특허에 의하면, 알칼리금속 또는 알칼리토금속 차아염소산염 수용액을 안정화제로서 숄팜산을 사용하여 pH 11이하에서 반응시킨다음 이 용액에 수용성 브로마이드이온 공급원을 첨가하고 그후, 가성소다 용액으로 pH를 13이상으로 조정하고 있다.

<17> 그러나 상기 '318특허에 제시된 방법은 다음과 같은 제조공정상의 어려움이 있다. 즉, 안정화제인 숄팜산을 물에 용해시키면 강한 산성이 되기 때문에 이 용액에 차아염소산을 첨가하여 반응시키면 염소를 포함하는 다량의 가스가 반응 중에 발생하게 되고 이로 인하여 살균제의 제조시 상당한 어려움이 있으며, 또한 발생하는 가스 중에는 살균제의 주요성분인 염소가 포함되어 살균제의 효능이 크게 저하되게된다.

<18> 특히, 반응의 중화열에 의한 온도상승과 함께 가스 발생으로 인해 압력이 상승되어 '318특허에 언급되어 있는 제조방법을 상업적으로 적용하기는 어려운 것이다. 뿐만 아니라 '318특허에서는 pH 11이하에서 차아염소산염 수용액을 안정화제로서 안정화시키고 있기 때문에 그 수용액에 브로마이드이온 공급원을 첨가하게되면 차아염소산과 브로마이드이온 공급원이 바로 반응하여 차아브롬산염으로 형성되어 '487특허에서와 같이 살균활성의 지속성이 저하되는 문제점을 갖는 것이다.

<19> 또한 Dallmier등에 부여된 미국특허 6,270,722(이하 단지, '특허722라 한다.)에 의하면, 안정화제와 브로마이드이온 공급원을 먼저 혼합한 후 차아염소산나트륨을 투여하여 안정화된 차아브롬산염을 제조하는 방법이 개시되어 있다.

<20> 상기 '722특허에 의하면, 브로마이드이온 공급원과 안정화제를 혼합한 후, pH 7이하, 온도 80°F이하에서 차아염소산나트륨 용액을 상기 혼합물에 첨가하여 생성된 반응물에 가성소다용액을 투여하여 pH를 13이상으로 조정하게 되어 있다. 그 생성된 미생물 살균제는 90%이상 산화브롬화합물이며 색상은 황갈색이며, '487특허에서 교시한 방법에 의하여 제조된 살균제(STABREX™:Nalco사에서 생산하는 살균제)와 비교실험에서 동등한 효과를 보이고 있다. 이는 제조방법은 상이하나 생성된 살균제는 동일한 안정화된 차아브롬산염이며, pH 7이하에서는 브로마이드이온과 안정화제가 같이 존재할 때 차아염소산나트륨을 첨가하면 브로마이드이온이 우선적으로 반응하는 것을 보여주고 있다. 결국 '722특허에 의하여 제조된 살균제는 '487특허에 의거하여 제조한 살균제와 동일하게 우수한 살균력을 가지고 있으나, 유효성분의 척도가 되는 총잔류염소가 급속하게 소모되므로 시간이 경과하면 살균활성이 급속하게 떨어지며 살균력을 계속유지하기 위하여서는 다량의 살균제가 계속투여 되어야 하는 문제점이 있는 것이다.

<21> Choudhary등에 부여된 미국특허 6,110,387(이하 단지 "'387특허"라 한다)에 의하면, 브로마이드이온과 안정화제를 수영장에 먼저 투입하고, 차아염소산나트륨을 주기적으로 투입하는 방법이 기술되어 있다.

<22> 상기 '387특허에 의한 방법은 수영장의 물 속에 브로마이드 이온과 안정화제를 일정농도로 투입한 후, 주기적으로 염소계 산화제를 투입하는 방법에 의하여 수영장의 미

생물을 제어할 수 있다고 가르치고 있다. 일반적으로 수영장 물은 pH 7~8의 중성범위에 있으므로 수영장의 물 속에 있는 브로마이드 이온이 투입되는 염소계 살균제에 의하여 생성되는 차아염소산과 반응하여 불안정한 차아브롬산염이 생성되며 그 생성된 불안정한 차아브롬산염은 이미 존재하고 있는 숄팜산과 반응하여 안정화된 차아브롬산염이 생성되므로 수영장과 같이 물이 순환되지 않는 수성시스템에서는 특히 '487에서 언급된 살균제와 동등한 효과를 기대할 수 있다. 그러나 공장의 냉각탑 등과 같이 물이 순환되어 지속적으로 공기와 접촉하는 수성시스템에서는 소모되는 살균제 특히 휘발성이 있는 염소계 살균제의 소모가 많아진다.

<23> 한편 저장안정성과 사용상의 편리를 위하여 고체상의 입자나 타블렛(tablet)형상으로 제조하는 방법이 미국특허 4,557,756, 미국특허 4,557,926와 Kuechler 등에 부여된 미국특허 5,688,515(이하 단지 "'515특허"이라 한다)등에 언급되어 있으며, Towerbrom™ 상품명으로 시판되고 있다. 상기 '515특허에 의하면, 염소화 이소시아누레이트, 브로마이드 이온공급원과 안정화제로 구성된 살균제성분계에서 안정화제는 염소화 이소시아누레이트와 혼화성이 있어 타블렛 제조시 성형성을 부여하고, 제조된 타블렛을 물속에서 균열발생이 없도록하여 타블렛을 물 속에서 일정하게 용해시키는 기능과, 수중에서 염소화 이소시아누레이트에 의하여 발생하는 활성염소와 반응하여 염소화된 안정화제가 생성되어 활성염소를 저장하는 기능과, 생성된 염소화된 안정제는 물에 대한 용해도가 염소화 이소시아누레이트보다 낮음으로 수중에 서서히 활성염소를 공급하여 이미 존재하고 있는 브로마이드이온 공급원과 반응하여 차아브롬산을 생성시키는 기능을 가지고 있다고 가르치고 있다.

<24> 그러나 '515특허에서 제시된 방법으로 제조된 살균제는 우수한 효능을 가지고 있으나, 활성 염소 농도를 일정하게 유지하기 위하여서는 특별한 투입장치가 필요하며, 활성 염소 공급원으로서 값비싼 염소계 산화제를 사용함으로써 소규모 건물의 냉각 탑에는 적용 가능하나 대규모 공장의 냉각 탑에 적용시에는 경제성이 떨어지는 문제점이 있는 것이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<25> 이에 본 발명의 목적은 상기와같은 종래의 문제점을 해결하여 처리하고자 하는 수성시스템 내에서 휘발성이 적어 안정적일뿐만 아니라, 살균활성이 우수하며, 게다가 살균활성도 장시간 지속되는, 안정화된 알칼리금속 또는 알칼리토금속 차아염소산염과 수용성 브로마이드이온 공급원으로 구성되는 미생물 살균제의 제조방법을 제공하는데 있다.

<26> 본 발명의 다른목적은 상기와같은 제조방법으로 제조된 미생물 살균제를 이용하여 미생물을 제어하는 방법을 제공하는데 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<27> 본 발명의 제 1 측면에 의하면,

<28> (a)탄산, 카르복실산, 아미노산, 황산의 산 아미드 유도체로 구성되는 그룹에서 선택된 안정화제와 알칼리금속 또는 알칼리토금속 차아염소산염을 포함하는 염소계 산화제를 알칼리용액의 존재하에 혼합하여 pH 11 이상의 안정화된 알칼리금속 또는 알칼리토금속 차아염소산염을 제조하는 단계;

- <29> (b)브로마이드 이온 공급원을 준비하는 단계; 및
- <30> (c)상기 단계(a)에서 제조된 pH 11이상으로 유지된 안정화된 알칼리금속 또는 알칼리토금속 차아염소산염에 상기 단계(b)에서 준비된 브로마이드 이온 공급원을 첨가하는 단계; 로 이루어진 미생물 살균제 제조방법이 제공된다.
- <31> 또한 본 발명의 제 2측면에 의하면,
- <32> (a)탄산, 카르복실산, 아미노산, 황산의 산아미드 유도체로 구성되는 그룹에서 선택된 안정화제와 알칼리금속 또는 알칼리토금속 차아염소산염을 포함하는 염소계 산화제를 알칼리용액의 존재하에 혼합하여 pH 11이상의 안정화된 알칼리 금속 또는 알칼리토금속 차아염소산염을 제조하는 단계;
- <33> (b)브로마이드이온 공급원을 준비하는 단계; 및
- <34> (c)상기 단계(a)에서 제조된 pH 11 이상의 안정화된 알칼리금속 또는 알칼리토금속 차아염소산염과,
- <35> 상기 단계 (b)에서 준비된 브로마이드 이온 공급원을 1:10~50:1의 몰비로 동시에 또는 순차적으로 보호받고자 하는 미생물 서식지에 그 서식지내에서의 총잔류 할로젠량이 0.1~10ppm이 되도록 투입하는 단계;를 포함하는 미생물 제어방법이 제공된다.
- <36> 본 발명자는 차아염소산염, 차아염소산의 안정화제 및 수용성 브로마이드 이온 공급원을 이용하여 수성시스템내에서의 미생물 오염제어효과에 대한 연구를 행한 결과 알칼리금

속 또는 알칼리 토금속 차아염소산염과 수용성 브로마이드이온 공급원이 반응하여 차아브롬산염이 형성되기전에 차아염소산염에 안정화제를 먼저 첨가하고 그후에 브로마이드이온 공급원을 첨가하면 초기에는 살균력의 척도가되는 유리할로젠 농도는 아주 낮게 검출되나 시간의 경과에 따라 유리할로젠 농도가 점차 증대하여 살균력을 지속적으로 갖게 되는 사실을 발견한 것을 기초로(한국특허출원 99-57299, 한국특허출원 00-32103, 미국특허출원 USSN 09/105,398 및 PCT/KR00-01177참조) 계속 연구한 결과 반응계의 pH를 적절히 조정함으로써 유리할로젠의 방출속도를 적절히 증대시켜 초기 살균효과와 지속성 모두를 만족시킬수 있다는 것을 발견하고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

- <37> 본 발명의 방법에서는 알칼리금속 또는 알칼리토금속 차아염소산염을 안정화제로서 먼저 안정화 시키되 pH를 11이상으로 유지하게 함을 그 기본사상으로 하고 있다.
- <38> 이같이 pH를 11이상으로 유지하는 이유는 예를들어 차아염소산나트륨이나 차아염소산 칼륨 같은 알칼리금속 또는 알칼리토금속 차아염소산염에 유기·술팜산 같은 안정화제를 투입하게되면 차아염소산의 알칼리성과 술팜산의 용해에 따른 산성증가에 의한 중화반응으로 온도가 상승됨과 동시에 pH가 현저하게 낮아지게되고, 이같은 pH 저하에 따라 차아염소산의 평형상태가 염소를 포함하는 가스발생이 용이한 방향으로 이동하게되어 염소를 함유한 가스발생에 의해 유효염소농도가 낮아지게될 뿐만아니라 차아염소산염과 브로마이드이온 공급원이 반응하여 살균성의 차아브롬산염이 미리 생성되는 것을 방지하기 위함이다.
- <39> 즉, 본 발명에서는 알칼리 용액에 안정화제를 첨가 용해 시킨후, 알칼리금속 또는 알칼리토금속 차아염소산염을 포함하는 염소계 산화제를 첨가하는 등의 방법으로 pH를 11이

상으로 유지하면서 안정화된 알칼리금속 또는 알칼리토금속 차아염소산염을 제조하기 때문에 반응생성물내의 총잔류 염소농도가 저하되지 않고 이론값과 근접되게 될 수있으며, 특히 반응중에 차아염소산 나트륨 용액이 투입되기전에 안정화제(술팜산등)과 알칼리용액(수산화나트륨등)의 중화반응에 의한 온도상승이 있음에도 불구하고, 차아염소산염이 존재하지 않는 상태이므로 염소를 포함하는 가스의 발생이 없을 뿐만 아니라 안정화된 차아염소산염과 브로마이드 이온 공급원이 반응하지 않고 혼합된 상태를 유지할수 있으며 제조설비가 단순해 질수 있으며 염소가스의 발생으로 인한 유효염소손실을 최소화 할 수있게 되는 것이다.

<40> 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

<41> 상기한 바와같이,

<42> 본 발명의 제 1측면에 의한 미생물 살균제 제조방법은

<43> (a) 탄산, 카르복실산, 아미노산, 황산의 산 아미드 유도체로 구성되는 그룹에서 선택된 안정화제와 알칼리 또는 알칼리 토금속 차아염소산염을 포함하는 염소계 산화제를 알칼리 용액 존재하에 혼합하여 pH 11이상의 안정화된 알칼리금속 또는 알칼리토금속 차아염소산염을 제조하는 단계;

<44> (b)브로마이드 이온 공급원을 준비하는 단계; 및

<45> (c)상기 단계(a)에서 제조된 pH 11이상의 안정화된 알칼리금속 또는 알칼리토금속 차아염소산염에 상기 단계(b)에서 준비된 브로마이드이온 공급원을 첨가하는 단계;

<46> 를 포함한다.

<47> 본 발명의 방법 에서는 이같이 제조된 pH 11이상으로 유지된 안정화된 알카리금속 또는 알카리토금속차아염소산염에 별도로 준비된 브로마이드이온공급원을 첨가하여 미생물 살균제를 제조하게되는데, 이같이 하여 제조된 살균조성물은 pH 11이상인 안정화된 알카리금속 또는 알카리토금속 차아염소산염과 브로마이드 이온공급원이 단지 혼합된 상태를 유지함으로서 지속성은 크나 초기 살균력은 낮은 상태로 유지된다.

<48> 그러나 이같은 본발명의 방법에 따라 제조된 조성물이 pH 8~9정도인 수성 적용처에 투입되게되면 상기 혼합상태로 있던 안정화된 알카리금속 또는 알카리토금속 차아염소산염과 브로마이드 이온공급원이 반응하여 살균력이 강한 차아브롬산염이 형성되게되어 살균력을 나타내게된다.

<49> 이때 상기 안정화된 차아염소산염은 활성염소의 러저버(reservoir)로서의 역할을 하게되어 처리하고자 하는 수성시스템에서의 pH, 온도, 체류시간및 안정화된 차아염소산염의 농도에 따라 브로마이드 이온과의 반응정도가 달리하여 산화력을 갖는 브롬을 형성하여 미생물을 살균시키게 되는 것이다.

<50> 이같이 본 발명에 있어서는 안정화된 차아염소산염이 활성염소의 리저버로서 의 역할을 하기 때문에 종래와같이 차아염소산염과 브로마이드 이온공급원이 1:1의 몰비로 반응하지 않아도되며 적용하고자하는 수성시스템의 오염정도에 따라 브로마이드 이온 공급원의 첨가량을 조절할수 있어 값비싼 브로마이드이온 공급원의 소모량을 크게 감소시켜

비용을 대폭 절감할 수 있으며, 그 살균활성도 장시간 지속되어 수성시스템에서의 미생물 오염을 효율적이고도 경제적으로 제어 할수 있는 것이다.

<51> 상기 본 발명에 의하면, 염소가스 발생 및 반응 생성물내의 총잔류 염소농도 저하를 방지하고 차아브롬산염의 생성을 억제하기 위하여 pH를 11 이상으로 유지하면서 알칼리금속 또는 알칼리토금속 차아염소산염을 안정화제로 안정화시키나, 바람직하게는 pH를 13이상으로 유지하면서 안정화시키는 것이 좋다.

<52> 이같은 pH유지는 이들 안정화 반응을 알칼리수용액내에서 수행함으로써 가능하며 pH 를 11 이상으로 유지하기 위하여는 어떠한 종류의 알칼리 수용액도 사용가능하나 바람직하게는 수산화나트륨용액이 좋다.

<53> 또한 본 발명의 미생물 살균제 제조방법은 나아가,

<54> 상기 단계(a)에서 제조된 pH 11이상으로 유지된 안정화된 알칼리금속 또는 알칼리토금속 차아염소산염에 상기 단계(b)에서 준비된 브로마이드 이온 공급원을 혼합한 다음

<55> 그 혼합물을 산성용액을 첨가하여 pH를 5까지, 바람직하게는 8까지 낮추는 단계, 및 그후 다시 알칼리용액을 첨가하여 pH를 11이상, 바람직하게는 pH 13이상으로 다시 상승시키는 단계(e); 를 포함할 수 있다.

<56> 이와같이, 안정화된 알칼리금속 또는 알칼리토금속 차아염소산염에 상기 단계(b)에서 준비된 브로마이드 이온공급원을 혼합한후 pH를 5까지 바람직하게는 8까지 낮추는 것은 염소가스가 발생하지 않는 범위내에서 알칼리금속 또는 알칼리토금속 차아염소산염과

브로마이드이온 공급원을 미리 반응시켜 살균성 차아브롬산염을 생성시킴으로서 초기 살균력을 보다 강화시키기 위함이다.

<57> 상기와 같이 pH를 저하시키면 반응 용액의 색상이 브로마이드이온이 브로마인으로 변할 때 일반적으로 나타나는 현상인 옅은 노란 색상으로 변하게 된다, 그후 상기 혼합물은 보관 등의 안정성을 위하여 알칼리 용액을 첨가하여 pH 11이상, 바람직하게는 pH 13 으로 다시 상승시키며, 이때도 노란 색상은 계속 유지되게된다. 이 방법으로 제조한 살균제는 초기 살균력이 개선되었을 뿐만 아니라 제조공정상의 어려움도 전혀 없으며, 살균 활성이 종래의 살균제보다 장시간 지속되게 된다. 그러나 상기 반응 중에서 산(예를들어 염산)첨가로 pH를 5미만으로 낮추면, 종래와같이 차아염소산나트륨 용액에 숯판산을 첨가시 pH가 낮아지면서 염소를 포함하는 가스가 발생하는 현상을 초래하게된다. 그러나 본 발명에서 제시한 방법은 pH를 낮추는 과정에서는 염소가스 발생이 없는 범위인 pH 5까지 산성용액을 첨가하였으나, 조정되는 pH에 따라 초기 살균력과 살균지속력의 균형을 조정할수 있는 것이다. 즉 pH를 조정하지 않고, 11 이상으로 유지하면 지속성은 매우 우수하나 초기 살균력이 다소 낮으며, 염소가스가 발생하지 않는 범위까지 pH를 낮추면 초기살균력이 개선되는 반면 지속성은 조금 단축되나 종래방법으로 제조되는 미생물 살균제보다는 살균활성이 더 장시간 지속된다.

<58> 상기한 바와같이 본 발명의 방법은

<59> 안정화된 차아염소산염과 브로마이드이온 공급원을 혼합하더라도 pH 11이상에서는 서로 반응하여차아브롬산염이 형성되는 대신 안정화된 차아염소산염과 브로마이드이온의 혼합상태가 미반응상태로 유지되는 사실을 전제로 하고 있다.

<60> 즉, 종래의 기술에서는 차아염소산염과 브로마이드이온을 바로 반응시켜 살균성 차아브롬산염을 생성하고 안정화제를 첨가하여 차아브롬산염을 안정화시킨다음 그 생성된 차아브롬산염의 살균성을 이용하여 살균시킴으로써 산화성 살균제가 갖는 일반적인 특징인 초기 살균력 측면에 의한 효과만을 추구하고 살균성의 지속성 측면은 고려하지 않았으나, 본 발명의 방법에서는 차아염소산염을 안정화제로 먼저 안정화시킨다음 브로마이드이온을 첨가함으로써 안정화제의 첨가순서 및 pH 조절에 의해 초기 살균력은 어느정도 유지하면서도 그 지속성도 도모하고 있는 것이다.

<61> 즉 안정화된 차아염소산염은 pH 11이하에서는 수용성 브로마이드이온과 반응하여 안정화된 차아브롬산염을 형성하지만 pH 11이상에서는 그 안정화된 차아브롬산염이 수용성 브로마이드이온과의 반응을 최대한 억제하며, 그후 pH가 낮은 수성시스템에 투입되면, 비로소 유효염소를 방출하는 공급원(reservior)으로서의 역할을 하면서 브로마이드이온과 반응되나 그 반응속도는 수성시스템의 pH나 온도등의 영향에 받는다. 본 발명의 방법에서 단계 (a), (b) 및 (c)를 거쳐 제조한 살균제는 초기살균력이 종래의 차아브롬산염을 바로 생성시키는 방법에 비하여는 다소 떨어지나, 살균 활성이 장기간 지속되는 특성을 보여주고 있으며, 그것도 후속 공정인 단계 (d) 및 (e)에서 산성용액으로 pH를 낮추는 간단한 공정을 추가함으로써 차아염소산염과 수용성브로마이드 공급원을 직접반응시켜 제조된 종래의 살균제와 대등한 살균력, 즉 초기살균력을 갖출 뿐만 아니라, 산성용액으로 pH를 낮추는 정도를 조절함으로써 초기 살균력과 지속성을 동시에 갖는 살균제를 제조할 수 있는 것이다.

<62> 이하 본 발명에 사용되는 각각의 성분 및 그 사용량에 대하여 설명한다.



<63> 본 발명에 사용될 수 있는 알칼리금속 또는 알칼리토금속 차아염소산염은 차아염소산 나트륨, 차아염소산 칼륨, 차아염소산 리튬, 차아염소산 마그네슘 또는 차아염소산 칼슘과 산화제 염소로서 염소, 트리클로로이소시아누릭산, 소디움디클로로시아누릭산, 디클로로히텐토인 또는 그 혼합물로 부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 차아염소산 나트륨과 차아염소산 칼슘이 좋다.

<64> 한편, 본 발명에 사용될 수 있는 브로마이드이온 공급원은 브롬화나트륨, 브롬화칼슘, 브롬화리튬, 브롬화염소 또는 브롬등을 들 수 있으며, 바람직한 브로마이드이온 공급원은 브롬화나트륨이다.

<65> 본 발명에 사용 가능한 안정화제로서는 탄산, 카르복실산, 아미노산, 황산 또는 인산의 산아미드 유도체를 들 수 있으며, 이들의 구체적인 예로서는 요소, 티오요소, 크레아티닌, 모노(mono) 또는 디(di)에탄올아민, 유기술폰아미드, 비우렛, 술팜산, 유기술팜산 또는 멜라민등을 들 수 있다. 경제성 및 효과의 측면에서 바람직한 안정화제는 술팜산이다.

<66> 본 발명의 방법에 있어서, 안정화된 차아염소산염의 제조시 염소계 산화제에 대한 안정화제의 반응비율은 몰비로 1:9 ~ 9:1, 바람직하게는 1:1비율로 사용하며, 안정화된 차아염소산염에 대한 브로마이드이온 공급원의 투입비율은 몰비로 1:10 ~ 50:1, 바람직



하계는 1:1 ~ 20:1의 범위이며, 오염정도에 따라서 투입되는 살균제의 성분의 비율과 투입량이 결정된다.

<67> 본 발명에 의한 미생물 살균제를 수성시스템에 투입할 경우 총잔류할로젠 기준으로 0.1-10ppm, 바람직하게는 0.2-5ppm, 이 되도록 하는 것이 좋다.

<68> 본 발명의 방법에서는 통상 사용되는 부식 및 스케일 방지제를 함께 사용할 수 있다.

<69> 부식방지제로서는 크로메이트, 나이트라이드, 오르소포스페이트, 실리케이트, 모리브데이트 등과 같은 양극부식방지제, 아연, 폴리포스페이트, 포스포네이트 같은 음극부식방지제 및 메르캅토벤조티아졸, 벤조티아졸, 토리트리아졸 같은 구리부식방지제로 사용할 수 있으며, 스케일 방지제로서는 유기인산염과 아크릴계 중합체를 들 수 있다. 유기인산염의 구체적 예로서는 트리에탄올아민 포스페이트(triethanolamin phosphate:TEAP), 아미노트리메틸렌 포스폰산 (aminotrimethylene phosphonic acid: AMP), 1-히드록시에틸리덴-1,1-디포스폰산(1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid: HEDP), 2-포스포노부탄-1,2,4-트리카복실산(2-phosphonobutan-1,2,4-tricarboxylic acid: PBTC)등을 들 수 있다.

<70> 상기 아크릴계 중합체는 호모-아크릴중합체, 아크릴공중합체, 아크릴 3원 중합체를 포함할 수 있다.

<71> 본 발명에 의해 제조된 살균제의 적용처로서는 수영장, 온천, 빌딩과 공장의 냉각탑, 제지공정의 공정수, 재생수 시스템, 가스세정기 등과 같은 공업용수 시스템, 담수시스템, 에어워셔시스템, 가스스크러버시스템(gas scrubber system), 연못 또는 워터슬라이드(water slide)등을 예로 들 수 있으나, 이는 단지 예시일 뿐이며 미생물이 서식할 수 있는 어떠한 종류의 수성시스템에도 본 발명의 방법 및 시스템을 적용할 수 있다.

<72> 이하 본 발명의 실시 예를 설명한다.

<73> 이하 실시 예는 단지 본 발명을 예시하는 것으로서 결코 본 발명을 한정하는 것으로 해석되어서는 안된다.

<74> 실시예

<75> '487특허에서 언급한 방법으로 제조한 안정화된 차아브롬산염이 Nalco Chemical Company에서 STABREX™ 상품명으로 판매되나, 여기서는 비교실험을 위하여 '487특허에 언급된 방법으로 직접 제조사용 하였다. 반응에 사용한 NaOCl은 물에 희석하여 DPD-FAS 방법에 따라 유효염소량을 적정한 결과 15%로 측정되었다. 42.4g의 NaOCl용액을 20.5g의 45% NaBr용액에 투입하여 차아브롬산을 만들고, 9.6g의 숯판산, 14g의 물과 50% NaOH 13.2g을 혼합하여 설파메이트 용액을 제조하였다. 제조된 설파메이트 용액을 교반하면서 차아브롬산 용액에 첨가하여 안정화된 차아브롬산염(이하 미생물살균제 A로 칭한다.)을 제조하였다.

<76> '318특허에 언급되어 있는 미생물 살균제는 다음과 같이 제조하였다. 61g의 물에 26.5g의 차아염소산 용액(유효염소 11%)을 첨가한 후, 4.5g 술폰산을 연속으로 투입하여 완전히 용해시킨다. 이 때 반응액의 pH는 1이하가 되며, 반응 중에 염소를 포함하는 가스가 다량으로 발생하였다. 생성된 용액에 소디움브로마이드 1g을 첨가하여 완전하게 용해시킨 후 6.1g의 50% 가성소다 용액을 최종적으로 첨가하였다. 용액의 pH는 13.5가 되었다. (이하 미생물 살균제 B로 칭한다.)

<77> 본 발명에 의한 미생물 살균제는 아래와 같이 제조하였다. 31.5g의 물에 50% NaOH 13.2g을 투입하여 알칼리 용액을 만들고, 술폰산 9.6g을 첨가하여 안정화된 차아염소산염을 만들고, 안정화된 차아염소산염에 42.4g의 NaOCl 용액을 투입하여 반응이 완료된 후 3g의 45% NaBr 용액을 첨가하여 미생물 살균제 (이하 미생물살균제 C로 칭한다)를 제조하였으며, 미생물 살균제C의 pH는 13.5로 측정되었다.

<78> 상기 미생물살균제 C에 염산 용액을 첨가하여 pH를 7.5까지 조정하였다. 가스는 거의 발생하지 않았으며, 염산을 첨가하는 과정에서 노란색으로 변하는 것을 확인할 수 있었으며, 다시 가성소다 용액을 첨가하여 pH를 13.5로 조정하였으며 노란색상은 그대로 유지되었다. (이하 미생물 살균제 D로 칭한다.)

<79> 각 살균제의 비교를 위하여서는 이론적인 할로젠 함유량이 같은 것이 바람직하나, 특허에 언급된 실시예를 변경하지 않는 것이 더 바람직할 것으로 판단되었으며, 따라서 미생물 살균제 B는 미생물살균제 A, C와 D와 비교하면 유효성분이 작다.

<80> 미생물살균제의 살균력을 확인하기 위하여 비이커실험을 하였다. 비이커에 하천수 (pH:7.8)를 투입하고, 살균제를 투입한 후 시간에 경과에 따른 살균제의 잔류량은 DPD-FAS 방법에 따라 총잔류할로젠(total residue halogen) 농도를 측정으로 확인하였으며, 미생물수는 3M Petrifilm (aerobic count plate)으로 32℃에서 48시간 배양 후 확인하였다. 물의 온도는 30℃를 유지하였으며, 시간경과에 따라 물을 채취하여 총잔류할로젠 농도와 미생물 검사를 실시하였다. 총잔류할로젠 농도는 현재 활성화되어 있는 염소를 측정하는 유리잔류할로젠 농도와는 달리 할로젠과 결합되어 살균제 역할을 할 수 있는 모든 화합물의 농도를 지칭한다.

<81> <비교예 1>

<82> A살균제만 사용하여 상기에서 언급한 조건으로 비이커에서 하천 수(pH: 7.8)에 살균제 투입량을 변화시키면서, 미생물테스트를 실시하여 표 1의 결과를 얻었다. 표 1에서 알 수 있듯이 A살균제는 100 ppm이상 투입하였을 때 현저하게 미생물 수를 감소시켰음을 확인하였다.

<83>

【표 1】

A살균제 투입양 (ppm)	1일경과후 미생물수 (CFU/ml)
0	1,600,000
25	1,000,000
50	300,000
100	50,000
150	8,000
200	600
250	0

<84> CFU는 colony forming unit의 약자로서 생존 가능한 박테리아수를 표시한다.

<85> <비교예 2>

<86> B살균제만 사용하여 상기에서 언급한 조건으로 비이커에서 하천수(pH:7.8)에 살균제 투입량을 변화시키면서, 미생물테스트를 실시하여 표 2의 결과를 얻었다. 표 2에서 알 수 있듯이 B살균제는 150ppm이상 투입하였을 때 현저하게 미생물수를 감소시켰음을 확인하였다.

<87> 【표 2】

B살균제 투입양 (ppm)	1일경과후 미생물수 (CFU/ml)
0	1,600,000
25	1,300,000
50	1,000,000
100	600,000
150	200,000
200	20,000
250	2,000

<88> <실시예 1>

<89> C살균제만 사용하여 상기에서 언급한 조건으로 비이커에서 하천수(pH:7.8)에 살균제 투입량을 변화시키면서 미생물테스트를 실시하여 표 3의 결과를 얻었다. 표 3에서 알 수 있듯이 C살균제는 50 ppm이상 투입하였을 때 현저하게 미생물수를 감소시켰음을 확인하였다.

<90> 【표 3】

C살균제 투입량 (ppm)	1일경과후 미생물수 (CFU/ml)
0	1,500,000
25	900,000
50	300,000
100	80,000
150	10,000
200	5,000
250	1,000

<91> <실시예 2>

<92> D살균제만 사용하여 상기에서 언급한 조건으로 비이커에서 하천수(pH:7.8)에 살균제 투입량을 변화시키면서 미생물테스트를 실시하여 표 4의 결과를 얻었다. 표 4에서 알 수 있듯이 D살균제는 50 ppm이상 투입하였을 때 현저하게 미생물수를 감소시켰음을 확인하였다.

<93> 【표 4】

D살균제 투입량 (ppm)	1일경과후 미생물수 (CFU/ml)
0	1,800,000
25	1,200,000
50	200,000
100	60,000
150	20,000
200	10,000
250	4,000

<94> <실시예 3>

<95> 살균제들을 비교하기 위하여 하천수(pH:7.8)을 채취하여 비이커에서 살균제 투입량을 변화시키면서, 총미생물수와 총잔류할로젠 농도를 상기에서 언급한 방법으로 측정하여 표5와 6의 결과를 얻었다.

<96> 표5와 6에서 알 수 있듯이 A살균제는 총잔류할로젠 농도는 시간에 따라 급속하게 감소함을 알 수 있으며, 24시간 지난 후에는 살균제를 보유수량 대비 250 ppm을 첨가하여도 총잔류할로젠 농도가 1ppm 이하로 떨어졌다. 미생물 실험에서도 A살균제를 투입하면, 투입직 후 미생물의 급격한 감소를 보였으며, 24시간 경과 후에도 미생물 감소 상태가 유지되었다. 특히 150ppm 이상을 투입하면, 투입직 후부터 미생물은 거의 관찰이 되지 않았다. A살균제는 미생물실험에서는 산화성살균제의 일반적인 특성대로 초기 살균력이 우수함을 보여주고 있으며, 총잔류할로젠 농도의 급격한 감소는 지속성이 부족한 사실을 보여주고 있다. 그러나, 비이커와 같이 물이 순환되지 않고 외부에서 오염원이 침투가 적은 정적인 시스템에서는 매우 효과적이거나, 외부와 끊임없이 접촉하여 미생물의 오염에 지속적으로 노출되어 있는 대부분의 공정에서는 일정하게 살균제 농도를 유지하기 위하여서는 살균제 소요량이 많아지게 되므로, 다량의 살균제의 투입은 pH상승, 부식성의 증가등 살균제로서 현장적용시의 어려움과 함께 살균제로서의 효능은 우수하나 비산화성 살균제와 비교시 경제성이 부족한 관계로 상업적으로 적용하는 데 큰 장애물이 되고 있다.

<97> B살균제는 유효성분인 차아염소산염이 적게 투입되어 제조되었고, 특히 제조과정 중의 염소를 포함하는 가스발생과 같은 문제로 인하여 유효성분이 적게 함유되어 있으므로 살균제를 보유수량 대비 150ppm이상 투입하여야 미생물 수가 급속하게 감소하며, 총잔류할로젠 양도 빨리 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 성질은 살균제 A와 같은 경향으로 안정한 된 차아브롬산염이 형성되었음을 간접적으로 보여주고 있다. B살균제는 과량 투입시 미생물살균제로서 사용이 가능하나, 제조상의 어려움과 과량 사용시 비용이 많이 소요되는 등의 문제점으로 인하여 상업적 적용에 어려움이 있다.

<98> C살균제를 투입한 초기에는 미생물수의 감소는 많지 않으나, 시간경과에 따라 미생물 수가 현저하게 감소하는 현상을 발견하였다. 이와 같은 특성은 산화성 살균제가 갖는 일반적인 특성과 비교하여 보면 매우 특이한 현상이다. 일반적으로 산화성 살균제는 초기의 투입농도와 살균력이 비례하며, 물 속이나 접촉하는 외부 공기 중에 포함되어 있는 불순물에 의하여 산화제가 급속하게 소모되는 특성을 갖는다. 살균제 C는 안정화된 차아염소산염과 수용성 브로마이드이온으로 구성되어 있는 산화성 살균제임에도 불구하고 시간경과에 따라 미생물 수가 현저하게 감소하는 현상은 물 속에서 지속적으로 살균력을 갖는 화합물이 형성되고 있음을 보여주고 있다. 이러한 사실은 시간 경과에 따른 총잔류할로젠 농도값의 감소속도가 살균제A와 C의 속도보다 현저하게 낮은 사실에서 물 속에 존재하는 안정화된 차아염소산염에서 지속적으로 유효염소가 방출되어 브로마이드와 반응하여 차아브롬산이 생성되어 살균제 역할을 하는데 반하여, 살균제 A나 살균제B는 물 속에 있는 안정화된 차아브롬산 염으로부터 살균제 C보다는 상대적으로 훨씬 높은 농도의 차

아브롬산이 생성되어 초기살균력은 우수하나 주위 환경에 의하여 급속하게 소모된다는 사실을 보여주고 있다. 이와 같은 현상은 아래에 언급되는 모의냉각탑 실험에서 비이커 실험보다는 살균제A나 살균제B가 살균제C 보다는 훨씬 총잔류할로젠 소모가 증가한 현상에서 다시 한번 확인할 수 있었다. 살균제 C와 같이 초기살균력은 부족하나 지속적으로 살균력이 증가하여 1일 경과 후에도 살균활성이 지속되는 특성은 공장 냉각탑과 제지공정 등 실제 적용에 있어서는 살균제A나 살균제B와 비교하여도 전혀 문제가 되지 않고, 오히려 살균제 사용량을 대폭 감소시킬 수 있다.

<99> D살균제는 표5에 언급되어 있는 결과에서 알 수 있듯이 C살균제보다 초기 미생물 수 감소가 크며 A살균제보다는 초기 미생물 수의 감소가 작다. 표6에 언급되어 있는 총잔류할로젠 농도의 감소속도는 C살균제보다는 빠르나, A살균제보다는 훨씬 늦다. 즉 살균제의 지속력이 A살균제보다는 훨씬 길고 C살균제보다는 조금 짧다. D살균제는 제조공정상의 염소를 포함하는 가스발생도 없으며, 초기살균력 즉 속효성도 있으면서 지속성도 갖는 특징을 가지고 있다.

<100> 상기 살균제 C와 D의 비교실험에서 중요한 발견을 하였다. 즉 살균제 C와 D는 모든 제조공정은 동일하나, 살균제D는 살균제 C를 산으로 pH를 낮춘 후 알카리로 pH를 13.5로 상승시킨 제품이다. 즉 살균제C의 pH를 변화시키면, 초기살균력 즉 초기살균력(속효성)과 지속성을 조정할 수 있는 사실을 확인할 수 있었다. 살균제 D의 모든 특성은 안정화된 차아브롬산염을 형성하는 살균제 A와 살균제 B의 특성을 가지고 있으며, 특히 산성용액으로 pH를 낮추는 정도와 pH가 낮은 상태에서 지속되

는 시간에 의하여 안정화된 차아염소산염과 수용성 브로마이드이온 공급원의 혼합물이
안정화된 차아브롬산염으로 반응정도를 조정할 수 있는 이론적 배경을 마련하였다.

<101> 【표 5】

살균제종류 및 투입 량(ppm)				시간 경과에 따른 미생물 수(CFU/ml)					
A	B	C	D	5분	30분	1시간	2시간	12시간	24시간
									1,600,000
50				600,000	400,000	300,000	300,000	400,000	400,000
100				200,000	100,000	80,000	50,000	40,000	60,000
150				80,000	40,000	10,000	8,000	5,000	7,000
200				10,000	20,000	10,000	6,000	3,000	1,000
250				8,000	1,000	0	0	0	0
	50			1,000,000	800,000	600,000	700,000	800,000	900,000
	100			500,000	300,000	400,000	300,000	400,000	400,000
	150			300,000	100,000	20,000	80,000	100,000	90,000
	200			100,000	80,000	40,000	30,000	10,000	10,000
	250			10,000	4,000	3,000	1,000	2,000	1,000
		50		1,000,000	800,000	700,000	500,000	300,000	200,000
		100		500,000	200,000	100,000	80,000	60,000	70,000
		150		200,000	70,000	20,000	10,000	10,000	8,000
		200		100,000	50,000	10,000	2,000	5,000	3,000
		250		80,000	20,000	4,000	3,000	2,000	500
			50	600,000	400,000	200,000	150,000	100,000	100,000
			100	300,000	200,000	150,000	100,000	50,000	40,000
			150	100,000	50,000	30,000	20,000	30,000	10,000
			200	50,000	40,000	30,000	10,000	10,000	2,000
			250	20,000	10,000	5,000	6,000	5,000	100

<102>

【표 6】

살균제 종류 및 투입량 (ppm)				시간 경과에 따른 총잔류할로젠 농도(ppm)					
A	B	C	D	5분	30분	1시간	2시간	12시간	24시간
50				1.35	1.07	0.87	0.72	0.43	0.15
100				2.55	2.11	2.01	1.68	0.92	0.32
150				3.84	3.24	3.23	2.48	1.24	0.38
200				4.29	4.09	4.03	3.04	1.55	0.66
250				5.23	5.13	5.08	3.78	2.23	0.75
	50			0.71	0.56	0.34	0.26	0.11	0.08
	100			1.24	1.11	0.58	0.34	0.20	0.14
	150			1.76	1.52	0.89	0.67	0.34	0.16
	200			2.23	2.09	1.23	0.84	0.47	0.23
	250			2.54	2.16	1.97	1.43	0.94	0.57
		50		2.25	1.98	1.97	1.72	1.55	1.49
		100		4.23	4.05	3.86	3.57	3.42	3.28
		150		6.46	5.97	5.79	5.43	5.05	5.15
		200		8.63	8.24	7.93	7.10	6.89	7.02
		250		9.85	9.34	9.23	8.92	8.63	8.58
			50	1.76	1.34	1.56	1.23	0.97	0.88
			100	3.24	2.67	3.23	2.87	3.07	2.55
			150	5.54	4.11	4.87	4.76	3.86	3.47
			200	7.13	5.67	6.74	5.27	5.43	5.32
			250	8.34	7.42	8.13	6.23	6.77	6.45

<103> <실시예 4>

<104> 차아염소산나트륨 용액(I), 숄팜산(II)과 소디움브로마이드(III)을 pH 11이상의 알카리 용액에 차아염소산나트륨을 투입한 후 숄팜산을 첨가하여 pH 11이상의 안정화된 차아염소산염(I+II)을 만들고, 소디움브로마이드 45% 용액을 별도로 수성시스템에 투입하는 방법과 숄팜산을 물에 용해한 후 45% 소디움브로마이드를 첨가한 혼합물 (II+III)과 차아염소산을 별도로 수성시스템에 투입하는 방법과 차아염소산나트륨 용액, 숄팜산 수용액과 45% 소디움브로마이드 용액을 혼합하지 않고 별개로 수성시스템에 투입하여 시간경

과에 따른 총잔류할로젠 농도 감소경향과 미생물 살균력 변화를 측정한 결과가 표7과 표8에 기술되어 있다.

<105> 차아염소산나트륨과 숄팜산으로 안정화된 차아염소산염(I+II)을 반응시킨 후, 브로마이드 공급원을 따로 수성시스템에 투입한 결과는 살균제 C의 결과와 동일한 결과를 보여주고 있다.(표5, 표6참조) 차아염소산나트륨과 숄팜산과 반응하여 생성된 pH가 11이상의 안정화된 차아염소산염은 , 브로마이드공급원의 첨가방법과 무관하다는 사실을 보여준다. 즉 안정화된 차아염소산과 수용성 브로마이드공급원의 혼합물을 오염을 방지하고자 하는 수성시스템에 투입하거나, 안정화된 차아염소산염과 수용성 브로마이드 공급원을 별도로 투입하거나 살균제로서 효능은 동등하다고 할 수 있다. 이런 사실은 pH 11이상에서는 안정화된 차아염소산염과 수용성 브로마이드 이온이 안정화된 차아브롬산염으로 반응하지 않고 있음을 보여 주고 있다.

<106> 이와 달리 숄팜산과 안정화제를 함께 녹인 용액(II+III)과 차아염소산 용액을 별도로 수성시스템에 투입하는 경우에는 전반적으로 차아염소산나트륨을 숄팜산으로 안정화시킨 방법(I+II)과 비교하면, 총잔류할로젠양의 수성시스템에서 빨리 감소되는 결과를 표7에서 확인할 수 있다. 이는 차아염소산나트륨이 휘발성을 가지고 있으므로, 숄팜산으로 안정화되기 이전에 일부는 공기 중으로 증발되며 pH가 8정도되는 수성시스템에서는 브로마이드 이온과 반응하여 차아브롬산이 형성되어 숄팜산과 반응하여 안정화된 차아브롬산이 생성되는 등으로 안정화된 차아염소산(I+II)과 브로마이드 혼합물과는 비교하면 총잔류할로젠 농도의 감소속도가 크다. 그리고 브

로마이드이온 공급원이 수성시스템에 첨가되는 양이 증가하면, 총잔류할로젠 농도의 감소가 증가하는 것은 상기 언급한 바와 같은 방법에 의하여 안정화된 차아브롬산 생성양이 증가하며, 생성된 안정화된 차아브롬산의 휘발성이 안정화된 차염소산의 휘발성보다 높기 때문으로 예상되며, 이러한 현상은 살균제 A의 총잔류할로젠 농도의 감소속도가 살균제 C의 감소속도보다 빠르다는 사실을 보여주는 표6의 결과에서와 일치한다.

<107> 그리고, 차아염소산용액, 숄팜산과 소디움브로마이드를 별도로 수성시스템에 투입하여 총잔류할로젠 농도의 감소를 측정한 결과는 차아염소산이 숄팜산에 의하여 안정화되지 않고 투입되기 때문에, 숄팜산과 브로마이드공급원(II+III)과 차아염소산 나트륨 용액을 별도로 투입한 결과와 유사한 결과를 보여 주다는 사실을 표7에서 확인할 수 있다.

<108> 상기 표7의 결과는 pH가 11이상에서 차아염소산나트륨이 숄팜산에 의하여 안정화된 후에 수성시스템에 첨가될 경우에는 브로마이드 공급원이 함께 또는 별도로 투입되는 방법과는 무관하게 총잔류할로젠 농도가 천천히 감소함을 보여준다.

<109> 안정화된 차아염소산염(I+II)와 브로마이드이온 혼합물, 숄팜산과 브로마이드 이온 혼합물(II+III)과 차아염소산염, 차아염소산, 브로마이드이온, 숄팜산을 수성시스템에 투입하여 시간 경과에 따른 미생물살균력 측정결과가 표8에 기술되어 있다.

<110> 안정화된 차아염소산염(I+II)은 브로마이드를 함께 또는 별도의 투입여부에 관계없이 같은 추세를 보여 주고 있다. 즉 초기 살균력보다 지속력이 우수하며, 브로마이드이온

공급원을 증가시키면, 총잔류할로젠 농도의 감소속도가 증가 된다. 이는 수성시스템에서 안정화된 차아염소산염에서 지속적으로 차아염소산과 수용성브로마이드 이온의 반응으로 생성되는 차아브롬산염의 농도가 증가로 인하 것으로 예측되며, 미생물 테스트도 초기 살균력 즉 속효성이 개선되는 결과를 표8에서 확인할 수 있었다.

<111> 차아염소산염 용액을 안정화시키지 않고 수성시스템에 투입한 결과는 안정화제와 브로마이드 공급원의 혼합 또는 별도 투입과는 상관없이 비슷한 결과를 보여 주고 있다. 안정화된 차아염소산염과의 비교하면, 차아염소산나트륨이 많이 소모되는 것을 제외하고는 경향은 동일하다. 즉, 살균제 투입 후 5분 경과 후 미생물 수는 거의 유사하나, 안정화되지 않은 차아염소산의 휘발성으로 인한 총잔류할로젠 농도의 감소 속도가 증가하여 살균력이 낮아지게 되어 미생물 수의 감소가 상대적으로 적었다.

<112> 표7과 8의 결과를 종합하면, 차아염소산이 슬팜산으로 안정화되면, 시간 경과에 따른 총잔류할로젠 소모가 적으며, 살균력지속력이 우수하다. 안정화제가 투입된 수성시스템에 안정화되지 않은 차아염소산을 투입하는 방법이, 안정화반응 후 첨가하는 방법보다는 차아염소산의 양이 많이 소모된다. 차아염소산이 안정화된 이후에는 브로마이드 이온을 수성시스템에 함께 또는 별도로 투입하여도 살균효능은 동등하며, 브로마이드이온 양을 증가시키면 총잔류할로젠의 감소 속도는 증가하고 초기살균력이 우수하게된다.

<113>

【표 7】

살균제 종류 및 투입량 (ppm)							총잔류합로젠 농도 (ppm)				비고
I+II	III	II+III	I	I	II	III	5분	1시간	2시간	24시간	
8	0.7						2.13	2.03	1.67	1.53	II: 4.8 ppm
8	4.6						1.87	1.67	1.49	0.78	
16	1.4						4.03	3.76	3.47	3.06	II: 9.6 ppm
16	9.2						3.74	3.29	2.96	1.56	
24	2.0						6.34	5.92	5.34	5.03	II: 14.4 ppm
24	13.9						5.58	5.14	4.95	2.97	
32	2.7						8.55	7.67	6.99	7.02	II: 19.3 ppm
32	18.5						7.56	6.98	6.34	3.79	
40	3.4						9.67	9.02	8.88	8.49	II: 24.0 ppm
40	23.1						8.78	8.24	7.74	5.04	
		5.5	3.2				1.67	1.58	1.22	1.08	II: 4.8 ppm
		9.4	3.2				1.45	1.13	0.85	0.42	
		11.0	6.4				3.11	2.89	2.74	2.23	II: 9.6 ppm
		16.0	6.4				2.76	2.43	2.11	0.79	
		16.4	9.9				4.31	4.12	3.87	3.55	II: 14.4 ppm
		28.3	9.9				4.11	3.67	3.04	1.23	
		22.0	12.8				6.43	5.67	4.95	4.62	II: 19.3 ppm
		37.8	12.8				5.11	4.50	4.03	1.67	
		27.4	16.0				7.32	6.56	6.32	6.11	II: 24.0 ppm
		47.1	16.0				6.07	5.45	4.67	2.21	
				3.2	4.8	0.7	1.71	1.52	1.18	0.96	
				6.4	9.6	9.2	2.83	2.33	1.91	0.84	
				12.8	19.3	2.7	6.22	5.43	4.88	4.34	
				16.0	24.0	23.1	5.93	5.29	4.51	2.32	

<114> I : 유효염소 기준으로 차아염소산나트륨을 보유수량 대비하여 투입한 비율

<115> II: 술폰산 기준(무게)으로 보유수량 대비하여 투입한 비율

<116> III: 소디움브로마이드 기준(무게)으로 보유수량 대비하여 투입한 비율

<117> 【표 8】

살균제 종류 및 투입량 (ppm)							미생물 수 (CFU/ml)×10 ⁴				비 고
I + II	III	II+III	I	I	II	III	5분	1시간	2시간	24시간	
										1,700	
8	0.7						1,100	200	50	20	II: 4.8 ppm
8	4.6						800	150	30	10	
16	1.4						400	40	10	1	II: 9.6 ppm
16	9.2						400	30	5	0.5	
24	2.0						300	50	2	0.2	II: 14.4 ppm
24	13.9						300	20	0.6	0.1	
32	2.7						150	10	3	0	II: 19.3 ppm
32	18.5						100	3	0.5	0	
40	3.4						120	5	0	0	II: 24.0 ppm
40	23.1						10	0.2	0	0	
		5.5	3.2				1,000	500	200	100	II: 4.8 ppm
		9.3	3.2				900	300	150	200	
		11.0	6.4				400	300	100	50	II: 9.6 ppm
		16.0	6.4				300	200	80	20	
		16.4	9.9				300	100	100	30	II: 14.4 ppm
		28.3	9.9				200	50	50	10	
		22.0	12.8				200	80	50	10	II: 19.3 ppm
		37.8	12.8				150	20	10	5	
		27.4	16.0				100	50	20	0	II: 24.0 ppm
		47.1	16.0				60	10	5	0	
				3.2	4.8	0.7	1,200	1,000	500	300	
				6.4	6.8	9.2	300	300	200	50	
				12.8	19.3	2.7	200	100	50	0	
				16.0	24.0	23.1	100	50	20	0	

<118> I: 유효염소 기준으로 차아염소산나트륨을 보유수량 대비하여 투입한 비율

<119> II: 술폰산 기준(무게)으로 보유수량 대비하여 투입한 비율

<120> Ⅲ: 소디움브로마이드 기준(무게)으로 보유수량 대비하여 투입한 비율

<121> <실시예 5>

<122> 미생물 살균제의 살균효능을 확인하기 위하여 모의 냉각탑에서 실험을 하였다. 모의 냉각탑은 보유수량은 120 kg이며, 순환수량은 1,600 kg/hr, 물의 증발에 따른 온도차이는 5℃이며, pH는 7.8±2℃로 조정하였다. 배출량을 2.8 kg/hr로 조정하여 농축배수를 6으로 조정하였다. 부식과 스케일 방지를 위하여 기초투입 후 유기인산(PBTC)과 폴리머를 각 6과 10ppm이 되도록 연속 주입하였으며, 정상운전을 위하여 최소한 살균제 투입 1일 전에 모의냉각탑을 가동하였으며, 냉각탑의 온도는 35±2℃를 유지하였다. 칼슘경도(탄산칼슘기준)는 41ppm, M-알카리도 (탄산칼슘기준)는 20ppm되는 하천수를 사용하였으며, 미생물 살균제 투입등으로 인한 pH 변화는 묽은 황산으로 테스트 범위 이내로 조정하였다.

<123> 미생물 살균제 투입은 일괄투입, 스케일 및 부식 방지제는 연속으로 투입하는 방법으로 실험하였다.

<124> 미생물 살균제의 종류는 앞에서 언급한 바와 같이 제조방법의 차이에 따라 살균제A, B, C와 D로 구분하였으며, 살균제를 일괄 투입한 경우의 결과가 표 9와 10에 명기되어 있다. 미생물 살균제는 모의 냉각탑의 보유수량 기준으로 계산하여 일괄 투입하였다.

<125> 【표 9】

살균제 종류 및 투입양 (ppm)				시간 경과에 따른 총잔류할로젠 농도(ppm)					
A	B	C	D	5분	30분	1시간	2시간	12시간	24시간
50				1.23	0.66	0.45	0.38	0.15	0.01
100				2.45	1.23	1.12	0.88	0.31	0.11
150				3.56	1.88	1.73	1.45	0.54	0.14
200				4.11	2.23	2.21	1.64	0.68	0.18
250				5.34	2.95	2.77	1.96	1.11	0.23
	50			0.67	0.28	0.18	0.12	0.03	0.01
	100			1.21	0.57	0.31	0.16	0.07	0.05
	150			1.69	0.91	0.49	0.34	0.11	0.05
	200			2.13	1.12	0.78	0.45	0.17	0.1
	250			2.44	1.31	1.08	0.87	0.39	0.16
		50		2.11	1.18	1.05	0.89	0.66	0.43
		100		4.19	2.35	2.03	1.91	1.42	1.06
		150		6.19	3.45	3.29	2.98	2.19	1.67
		200		8.55	4.86	4.54	3.97	3.10	2.32
		250		9.27	5.47	5.25	4.91	3.68	2.90
			50	1.74	0.68	0.86	0.66	0.36	0.26
			100	3.22	1.41	1.83	1.52	1.33	0.84
			150	5.29	2.32	2.67	2.67	1.71	1.22
			200	7.04	3.26	3.80	2.89	2.43	1.76
			250	8.15	4.38	4.63	3.41	3.01	2.17

<126> 상기의 조건으로 모의 냉각탑을 운전하면 1일 경과 후에는 투입된 미생물살균제의 43% 정도는 외부로 배출되며, 외부의 공기와 냉각수는 지속적으로 접촉하게되어 공기중의 유기물등이 계속 유입이 되며 차아염소산은 슬팜산으로 안정화되었으나, 계속되는 순환으로 인하여 안정화되기 이전보다는 증발량은 훨씬 작으나 소량씩은 증발되어 시간의 경과에 따른 총잔류할로젠 농도의 감소속도는 비이커에서 실험한 결과인 표6과 비교하면 증가되었음을 확인할 수 있다. 살균제 A와 B의 경우에는 보유수량 대비 살균제를 250ppm을 투입하여도 1일 경과 후에는 총잔류할로젠이 거의 소량만 남아 있기 때문에 연속주입이 유용한 방법이 되며, 따라서 일정한 농도를 지속적으로 유지하기 위하여서는 살균제의 사용량도 증가하게된다. 살균제 C와 D의 경우에는 1일 경과 후 총잔류할로젠 농도가 유지되기 때문에 연속주입도 가능하지만, 1일 1회 투입할 수 있는 방법도 가능하다.

소규모 냉각탑이나, 오염이 많은 냉각탑의 초기 가동시에는 일괄 투입방법이 효과적이다.

<127> 표10은 모의 냉각탑에서 시간이 경과함에 따라서 미생물수의 변화를 보여주고 있다. 표5의 결과와 비교하여 보면, 미생물수가 증가한 것을 알 수 있으며, 이러한 사실은 표9의 결과에서 총잔류할로젠 농도가 감소한 경향과 일치하며, 지속적으로 냉각수가 외부공기와 접촉하고 있다는 사실로 설명이 가능하다. 살균제 A와 B는 실시예 3와 같이 외부와 접촉이 적고 순환되지 않은 수성시스템에서는 살균제를 투입한 직후에는 살균효과가 어느정도 지속되나, 냉각 탑처럼 외부 공기와 계속 접촉하며, 증발에 의한 손실과 기타 외부에서 유입되는 불순물로 인하여 수성 시스템내의 총잔류할로젠 농도의 감소속도가 크게 증가한다. 이로 인하여 살균력을 지속적으로 유지하기 위하여서는 살균제의 사용량이 많아지게 된다. 살균제 B의 경우에는 제조공정에 있어서의 염소를 포함하는 가스발생과 같은 공정상의 문제로 유효성분이 적게 함유되어 있었고, 수성시스템에 적용 시에는 총잔류할로젠 농도의 급속한 감소로 인하여 살균제 사용량이 대폭 증가되어야하므로 실제 현장에 적용하기에는 많은 문제점을 갖고 있다.

<128> 살균제C는 초기에는 미생물 감소가 적으나 시간이 경과함에 따라 미생물 감소 폭이 커지며, 24시간 경과 후에도 살균력이 지속되고 있다. 살균제 D는 살균제 A보다는 초기 살균력은 부족하나, 지속력은 더 우수하고, 살균제 C보다는 초기 살균력도 우수하고, 지속력은 떨어진다.

<129> 【표 10】

살균제 종류 및 투입양 (ppm)				미생물 수 (CFU/ml) $\times 10^3$					
A	B	C	D	5분	30분	1시간	2시간	12시간	24시간
0									2,000
50				800	500	400	200	500	700
100				300	400	300	100	300	500
150				100	200	100	60	130	300
200				50	10	0.3	0.1	100	300
250				10	0.4	0.1	0.1	40	400
	50			1,500	1,400	1,200	1,600	1,400	1,500
	100			1,200	1,000	800	1,400	1,600	1,400
	150			800	500	900	1,200	1,700	2,000
	200			400	300	100	200	800	1,500
	250			100	50	20	30	30	500
		50		1,300	1,000	600	400	300	500
		100		1,000	800	500	300	200	200
		150		500	300	200	200	80	50
		200		300	200	100	50	30	10
		250		200	200	100	40	10	5
			50	1,000	500	1,000	1,200	1,500	1,400
			100	400	200	100	40	80	100
			150	200	100	40	30	60	60
			200	100	50	30	10	20	10
			250	50	10	0.5	0.3	1	3

<130> <실시에 6>

<131> 실시에 5에서 언급한 모의 냉각탑의 조건으로 살균제 A, B, C와 D를 펌프를 사용하여 연속으로 주입하여 1일 경과 후 투입된 살균제의 양이 표11에 기술되어 있다. 살균제는 초기 투입시 보유수량 대비 50ppm(살균제 B는 100ppm)을 투입하였으며, 총잔류 할로젠 농도를 1 ± 0.2 ppm으로 유지한 후 1일 동안 투입되는 양을 측정하였다. 모의 냉각탑이 슬라임으로 오염되어 있는 경우에는 투입되는 살균제의 양이 차이가 있으므로 가동초기에 슬라임을 완전하게 제거한 후 실험하였다

<132> 【표 11】

	살균제 A	살균제 B	살균제 C	살균제 D
24시간 종투입양(g)	68	71	20	31
살균제 투입전 미생물 수(CFU/ml)	2,000,000			
6시간 경과 후 미 생물 수(CFU/ml)	40,000	70,000	400,000	100,000
12시간경과 후 미생물 수(CFU/ml)	50,000	50,000	100,000	60,000
24시간경과 후 미생물 수(CFU/ml)	40,000	60,000	50,000	40,000

<133> 실시예 3과 비교하면, 모의 냉각탑에서는 살균제 소요량이 훨씬 증가하였으며, 특히 살균제 A와 B는 사용량이 살균제 C와 D 보다 증가비율이 높다. 이 같은 현상은 실시예 3에서는 순환되지 않은 수성시스템이나, 모의 냉각 탑에서는 끊임없이 외부공기와 접촉하기 때문에 발생하는 현상으로, 특히 살균제 A와 B는 살균제 C와 D보다 휘발성인 높은 사실에 원인이 있는 것으로 판단된다.

<134> 미생물 실험 결과를 보면, 살균제 A, B와 D는 6시간 경과 후 미생물 수가 적절한 수준으로 감소되었으나, 살균제 C는 12시간 이후 감소가 되어 24시간 이 후 적절한 수준으로 감소되는 경향을 보였다. 이 결과는 실시예 3과 일치하는 경향으로 살균제 C가 속효성은 조금 부족하나, 지속성은 매우 우수하여 살균제 소요량이 적으며, 살균제D는 살균제 C보다는 조금 지속성은 부족하나, 살균제 A와 B보다는 지속성은 우수하고, 속효성도 개선되었다는 사실을 확인하였다.

<135> <실시예7>

<136> 차아염소산, 안정화제와 소디움브로마이드의 조합을 모의 냉각탑에 투입할 때, 부식스케일 방지제인 유기인산과 폴리마의 용액과는 별도로 일괄 투입하는 방법을 채택하였다.

<137> 모의 냉각탑은 보유수량은 120 kg이며, 순환수량은 1,600 kg/hr, 물의 증발에 따른 온도 차이는 5℃이며, pH는 7.8±0.2℃로 조정하였다. 배출량을 2.8 kg/hr로 조정하여 농축배수를 6으로 조정하였다. 부식과 스케일 방지를 위하여 기초투입 후 유기인산(PBTC)과 폴리머를 각 6과 10ppm이 되도록 연속 주입하였으며, 정상운전을 위하여 최소한 살균제 투입 1일 전에 모의냉각탑을 가동하였으며, 냉각탑의 온도는 35±0.2℃를 유지하였다. 칼슘경도(탄산칼슘기준)는 41ppm, M-알카리도 (탄산칼슘기준)는 20ppm되는 하천수를 사용하였으며, 미생물 살균제 투입등으로 발생하는 pH 변화는 묽은 황산으로 테스트 범위 이내로 조정하였다. 표12와 표13에 시간경과에 따른 결과가 기술되어 있다.

<138>

【표 12】

살균제 종류 및 투입량 (ppm)							총잔류할로젠 농도 (ppm)				비고
I+II	III	II+III	I	I	II	III	5분	1시간	2시간	24시간	
8	0.7						1.89	1.33	0.79	0.41	II: 4.8 ppm
8	4.6						1.61	1.05	0.66	0.25	
16	1.4						3.22	2.57	1.79	0.93	II: 9.6 ppm
16	9.2						3.08	2.25	1.38	0.51	
24	2.0						5.62	4.02	2.67	1.66	II: 14.4 ppm
24	13.9						5.12	3.18	2.23	0.93	
32	2.7						7.51	4.87	3.21	2.20	II: 19.3 ppm
32	18.5						6.78	4.26	2.98	1.06	
40	3.4						8.11	5.78	4.43	2.72	II: 24.0 ppm
40	23.1						7.78	5.21	3.52	1.84	
		5.5	3.2				1.43	0.93	0.56	0.32	II: 4.8 ppm
		9.4	3.2				1.27	0.67	0.38	0.17	
		11.0	6.4				2.63	1.69	1.26	0.59	II: 9.6 ppm
		16.0	6.4				2.38	1.45	1.10	0.23	
		16.4	9.9				3.77	2.53	1.81	1.06	II: 14.4 ppm
		28.3	9.9				3.59	2.25	1.42	0.31	
		22.0	12.8				5.61	3.47	2.27	2.27	II: 19.3 ppm
		37.8	12.8				4.39	2.70	1.96	0.49	
		27.4	16.0				6.49	4.16	2.96	1.73	II: 24.0 ppm
		47.1	16.0				5.33	3.23	2.09	0.57	
				3.2	4.8	0.7	1.25	0.83	0.52	0.20	
				6.4	9.6	9.2	2.24	1.29	0.76	0.19	
				12.8	19.3	2.7	4.87	2.82	1.99	0.87	
				16.0	24.0	23.1	4.84	2.70	1.76	0.55	

<139> I : 유효염소 기준으로 차아염소산나트륨을 보유수량 대비하여 투입한 비율

<140> II: 술폰산 기준(무게)으로 보유수량 대비하여 투입한 비율

<141> III: 소디움브로마이드 기준(무게)으로 보유수량 대비하여 투입한 비율

<142> 【표 13】

살균제 종류 및 투입량 (ppm)							미생물 수 (CFU/ml)×10 ⁴				비 고
I + II	III	II + III	I	I	II	III	5분	1시간	2시간	24시간	
										1,700	
8	0.7						1,100	200	50	20	II: 4.8 ppm
8	4.6						800	150	30	10	
16	1.4						400	40	10	1	II: 9.6 ppm
16	9.2						400	30	5	0.5	
24	2.0						300	50	2	0.2	II: 14.4 ppm
24	13.9						300	20	0.6	0.1	
32	2.7						150	10	3	0	II: 19.3 ppm
32	18.5						100	3	0.5	0	
40	3.4						120	5	0	0	II: 24.0 ppm
40	23.1						10	0.2	0	0	
		5.5	3.2				1,000	500	200	100	II: 4.8 ppm
		9.3	3.2				900	300	150	200	
		11.0	6.4				400	300	100	50	II: 9.6 ppm
		16.0	6.4				300	200	80	20	
		16.4	9.9				300	100	100	30	II: 14.4 ppm
		28.3	9.9				200	50	50	10	
		22.0	12.8				200	80	50	10	II: 19.3 ppm
		37.8	12.8				150	20	10	5	
		27.4	16.0				100	50	20	0	II: 24.0 ppm
		47.1	16.0				60	10	5	0	
				3.2	4.8	0.7	1,200	1,000	500	300	
				6.4	6.8	9.2	300	300	200	50	
				12.8	19.3	2.7	200	100	50	0	
				16.0	24.0	23.1	100	50	20	0	

<143> I: 유효염소 기준으로 차아염소산나트륨을 보유수량 대비하여 투입한 비율

<144> II: 숄팍산 기준(무게)으로 보유수량 대비하여 투입한 비율

<145> III: 소디움브로마이드 기준(무게)으로 보유수량 대비하여 투입한 비율

<146> 표 12과 13의 결과에서 알 수 있듯이 실시예 4와 동일한 추세를 보여주고 있다 차아염소산나트륨과 안정화제가 미리 반응시킨 후 첨가한 경우(I+II)와 안정화제와 소디움브로마이드를 먼저 혼합하고 차아염소산나트륨을 별도로 투입한 경우(II+III)를 비교하여 보면 총잔류할로젠 농도는 (I+II) 경우가 천천히 감소하며, 미생물 감소의 폭이 크다. 즉 차아염소산나트륨 용액을 숄팍산으로 안정화 (안정화된 차아염소산염) 시킨 후 냉각탑에 투입하는 방법이 냉각탑 내에서 숄팍산으로 차아염소산나트륨으로 안정화시키는 방법보다 더 효과적임을 알 수 있다. 이러한 사실은 차아염소산이 숄팍산으로 안정화되기 이전에 휘발성으로 인하여 대기중에 방출되는 현상으로 설명이 가능하다.

<147> 브로마이드 양의 증가는 총잔류할로젠 농도의 감소 속도를 증가시키고, 미생물 감소의 폭이 큰 경향을 보여 주고 있다. 브로마이드 농도가 증가하면, 차아브롬산 염의 생성속도가 증가되는 현상으로 쉽게 설명할 수 있으며, 초기살균력(속효성)을 증가시키며 지속성은 감소시킨다.

<148> 차아염소산나트륨을 안정화하지 않고 각 성분을 별도 또는 함께 투입하는 경우에는 전체적으로 총잔류할로젠 농도 감소나 미생물 수 감소에서도 별다른 차이를 보여 주고 있다.

【발명의 효과】

<149> 상기한 바와같이 본 발명의 방법에 의하면 값비싼 브로마이드이온 공급원의 사용량을 대폭 감소시킬수 있으며, 초기 살균활성이 우수할 뿐만 아니라 장시간의 살균활성 지속력을 갖는 안정화된 미생물 살균제가 제공될수 있는 것이다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

- (a) 탄산, 카르복실산, 아미노산, 황산의 산아미드 유도체 및 이들의 혼합물로
구성되는 그룹에서 선택된 안정화제와 알칼리금속 또는 알칼리토금속
차아염소산염을 포함하는 염소계 산화제를 알칼리 용액의 존재하에 혼합하여
pH 11 이상의 안정화된 알칼리 금속 또는 알칼리토금속 차아염소산염을 제조
하는 단계;
- (b) 브로마이드이온 공급원을 준비하는 단계; 및
- (c) 상기 단계(a)에서 제조된 pH 11 이상의 안정화된 알칼리금속 또는
알칼리 토금속 차아염소산염에
상기 단계(b)에서 준비된 브로마이드 이온공급원을 첨가하는 단계;
를 포함하는 미생물 살균제 제조방법.

【청구항 2】

1항에 있어서, 나아가

- (d) 상기 (c)단계에서 제조된 혼합물을 산성용액을 첨가하여 pH 5 까지 낮추는 단계; 및
- (e) 다시 알칼리 용액을 첨가하여 pH를 13 이상으로 상승시키는 단계;를
포함함을 특징으로하는 방법.

【청구항 3】

1항에 있어서, 상기 안정화제는 요소, 티오요소, 크레아티닌, 시아누르산, 모노 또는 디에탄롤아민, 유기술폰아미드, 비우렛, 술팜산, 유기술팜산, 멜라민 또는 이들의 혼합물로 구성되는 그룹에서 선택됨을 특징으로 하는 방법

【청구항 4】

1항에 있어서, 상기 염소계 산화제는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 차아염소산염, 염소화 이소시아누레이트, 염소화 히단토인, 염소화멜라민, 염소화 그리코루릴, 염소화 구르타릭이미드, 염소 또는 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택됨을 특징으로 하는 방법.

【청구항 5】

4항에 있어서, 상기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 차아염소산염은 차아염소산 나트륨, 차아염소산 칼륨, 차아염소산 리튬, 차아염소산 칼슘 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택됨을 특징으로 하는 방법.

【청구항 6】

1항에 있어서, 상기 브로마이드이온 공급원은 브롬화나트륨, 브롬화칼슘, 브롬화칼륨, 브롬화염소, 브롬 또는 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택됨을 특징으로 하는 방법.

【청구항 7】

1항 내지 6항중 어느 한항에 있어서, 상기 안정화제는 술폰산(sulfamic acid)이며, 상기 염소계 산화제는 차염소산나트륨이며, 상기 브로마이드 공급원은 브롬화나트륨임을 특징으로 하는 방법.

【청구항 8】

1항에 있어서, 상기 안정화제와 상기 염소계 산화제는 몰비로 9:1 ~1:9의 비율로 혼합됨을 특징으로 하는 방법.

【청구항 9】

8항에 있어서, 상기 안정화제와 상기 염소계 산화제는 몰비로 1:1의 비율로 혼합됨을 특징으로 하는 방법.

【청구항 10】

1항에 있어서, 상기 안정화된 차아염소산염과 상기 브로마이드이온 공급원은 몰비로 1:10 ~ 50:1 비율로 혼합됨을 특징으로 하는 방법.

【청구항 11】

10항에 있어서, 상기 안정화된 차아염소산염과 상기 브로마이드이온 공급원은 몰비로 1:1 ~ 20:1 비율로 혼합됨을 특징으로 하는 방법.

【청구항 12】

1항에 있어서, 상기 안정화된 알칼리금속 또는 알카리토금속 차아염소산염은 pH 13 이상임을 특징으로 하는 방법.

【청구항 13】

2항에 있어서, 상기 (c)단계에서 제조된 혼합물을 산성용액을 첨가하여 pH 8까지 낮춤을 특징으로 하는 방법

【청구항 14】

1항의 방법으로 제조된 미생물 살균제를 미생물 오염으로부터 보호하고자하는 수성시스템에, 그 수성시스템내의 총잔류할로젠 농도가 0.1 ~ 10 ppm되도록 투입함을 특징으로 하는 미생물 제어방법.

【청구항 15】

14항에 있어서, 상기 총잔류할로젠 농도가 0.2 ~ 5 ppm되도록 투입함을 특징으로 하는 방법.

【청구항 16】

14항에 있어서, 상기 수성시스템은 수영장, 온천, 빌딩과 공장의 냉각탑, 제지공정의 공정수, 재생수 시스템, 가스세정기 등과 같은 공업용수시스템, 담수시스템, 에어워셔시스템, 가스스크러버시스템(gas scrubber system), 연못 또는 워터슬라이드(water slide)로구성되는 그룹에서 선택됨을 특징으로 하는 방법.

【청구항 17】

2항의 방법으로 제조된 미생물 살균제를 미생물 오염으로부터 보호하고자 하는 수성시스템에 그 수성시스템내의 총잔류 할로젠 농도가 0.1~10ppm 되도록 투입함을 특징으로하는 미생물 제어방법

【청구항 18】

17항에 있어서, 상기 총잔류 할로젠 농도가 0.2~5ppm 되게 투입함을 특징으로하는 방법

【청구항 19】

17항에 있어서, 상기 수성시스템은 수영장, 온천, 빌딩과 공장의 냉각탑, 제지공정의 공정수, 재생수 시스템, 가스세정기 등과 같은 공업용수시스템, 담수시스템, 에어워셔시스템, 가스스크리버시스템(gas scrubber system), 연못 또는 워터슬라이드(water slide)로 구성되는 그룹에서 선택됨을 특징으로 하는 방법.

【청구항 20】

(a)탄산, 카르복실산, 아미노산, 황산의 산아미드 유도체 및 이들의 혼합물로

구성되는 그룹에서 선택된 안정화제와 알칼리금속 또는 알칼리토금속

차아염소산염을 포함하는 염소계 산화제를 알칼리용액의 존재하에 혼합하여

pH 11 이상의 안정화된

알칼리 금속 또는 알칼리토금속 차아염소산염을 제조하는 단계;

(b) 브로마이드이온 공급원을 준비하는 단계; 및

(c)상기 단계(a)에서 제조된 pH 11 이상의 안정화된 알칼리금속 또는

알칼리 토금속 차아염소산염과

상기 단계(b)에서 준비된 브로마이드 이온공급원을 순차적으로 또는 동시에

보호하고자 하는 수성 미생물 서식지에 투입함을 특징으로하는 미생물

제어방법.

【청구항 21】

20항에 있어서, 상기 수성 미생물 서식지의 총잔류 할로젠 농도가 0.1~10ppm되게 투입됨을 특징으로하는 방법.

【청구항 22】

21항에 있어서, 상기 총잔류 할로젠 농도가 0.2~5ppm되게 투입됨을 특징으로 하는 방법.

【청구항 23】

20항내지 22항중 어느한 항에 있어서, 상기 수성미생물 서식지는 수영장, 온천, 빌딩과 공장의 냉각탑, 제지공정의 공정수, 재생수 시스템, 가스세정기 등과 같은 공업용수시스템, 담수시스템, 에어워셔시스템, 가스스크러버시스템(gas scrubber system), 연못 또는 워터슬라이드(water slide)로 구성되는 그룹에서 선택됨을 특징으로 하는 방법.